

研究简报

二[1-(2-噻吩基)-4,4,4-三氟丁二酮-1,3]合铜(II)
及其某些溶剂加合物的热分析研究陆振荣^{*1} 丁元晨¹ 陈恕华² 徐颖¹ 俞运鹏²⁽¹⁾ 苏州大学分析测试中心, 苏州 215006)⁽²⁾ 江苏大学化学化工系, 镇江 212003)

关键词: 铜配合物 1-(2-噻吩基)-4,4,4-三氟丁二酮-1,3 二甲基亚砜 吡啶及其衍生物
TG-DTG-DSC
分类号: O614.121

由于 β -二酮及其衍生物与过渡金属的配合物具有作为萃取剂、化学发光物质及其化学位移试剂^[1]等的多种用途,因此引起了人们广泛的兴趣。其中1-(2-噻吩基)-4,4,4-三氟丁二酮-1,3(TTA)的金属配合物具有各种配位构型^[2],它们能进一步与一些溶剂分子,如吡啶及其衍生物、二甲基亚砜等进入配位,形成溶剂加合物。

前面报道了^[3-7]二[1-(2-噻吩基)-4,4,4-三氟丁二酮-1,3]合铜 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ 及其与吡啶、喹啉、2,2'-联吡啶和二甲基亚砜等溶剂分子所形成的加合物: $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Py})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{QI})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{BPy})$ 、 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{DMS})$ 等的制备和晶体结构。在这些物质中,除了 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{BPy})$ 外,铜原子都与两个配体1-(2-噻吩基)-4,4,4-三氟丁二酮-1,3分子中的两对氧原子分别同时配位,形成了平面四边形的“双翅”型的螯合物结构;而溶剂分子则沿着与平面垂直的轴向加入配位。而在 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{BPy})$ 中,则双翅分别是一个1-(2-噻吩基)-4,4,4-三氟丁二酮-1,3分子和一个联吡啶分子,即前者的两个氧原子和后者的两个氮原子与铜原子同时配位所形成;而另一个1-(2-噻吩基)-4,4,4-三氟丁二酮-1,3分子则沿着轴向仅以一个氧原子与铜原子配位。

近年来,热分析技术已经是研究固体物质的重要表征手段之一。尤其是热分析动力学(TAK)方法,

被鼓励用来研究物质结构和性质之间的关系^[8]。作为前面工作^[3-7]的延续,本文利用TG-DTG-DSC联用技术探索了上述物质的热性质和热分解反应方式,并通过同时使用几种动力学分析方法处理TG-DTG数据,获得了各步分解反应的动力学参数和机理函数;并对它们的热性质和结构之间的关系进行了讨论。

1 实验部分

1.1 试剂

被研究物质 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ 及其溶剂加合物 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Py})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{QI})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{BPy})$ 、 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{DMS})$ 的制备方法、元素分析、光谱表征及晶体结构测定等均见文献^[3-7],在本文中用作热分析研究的样品质量均与X-射线结构分析的单晶样品相同。

1.2 仪器和方法

热分析测定在美国TA公司(TA Instruments)生产的SDT 2960 DSC-TGA同步热分析仪上进行,该仪器可以同时记录TG和DSC曲线。测试前仪器先用公司提供的标准物质进行校正。样品用量约5mg左右,并在测定前预先小心研磨均匀。动态氮气气氛,流量为 $100\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 。加热速率分别为 $5\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $15\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $20\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$,测

收稿日期:2003-02-10。收修改稿日期:2003-03-21。

* 通讯联系人。E-mail: zrlu@suda.edu.cn

第一作者: 陆振荣,男,56岁,教授;研究方向:物理化学,热分析动力学。

温范围 35 ~ 650℃。

2 动力学分析方法

鉴于固态反应的复杂性^[9-12], 在本文中同时采用以下几种方法对实验测定的 TG-DTG 数据进行处理, 以确定各步分解反应的机理函数, 并得到动力学参数: 活化能 E 和指前因子 A 。

2.1 微分法

Achar-Brindly-Sharp (A-B-S) 法^[13]

$$\ln \left[\frac{1}{f(\alpha)} \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

Kissinger 法^[14]

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \frac{AR}{E} - \frac{E}{RT_p} \quad (2)$$

2.2 积分法

Coats-Redfern (C-R) 法^[15]

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\left(\frac{AE}{\beta R} \right) \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

MacCallum-Tanner (M-T) 法^[16]

$$\lg g(\alpha) = \lg \left(\frac{AE}{\beta R} \right) - 0.4828 E^{0.4538} - \frac{0.449 + 0.217E}{0.001T} \quad (4)$$

Satava-Sestak (S-S) 法^[17]

$$\lg g(\alpha) = \lg \left(\frac{AE}{\beta R} \right) - 2.135 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (5)$$

Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O) 法^[18, 19]

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{Rg(\alpha)} \right) - 2.315 - \frac{0.4567E}{RT} \quad (6)$$

2.3 Malek 法^[20, 21]

由 Malek 等提出的方法在所引文献中有详细描述, 为节约篇幅, 此处恕不赘述。同样原因, 对于上述公式中熟知的符号意义, 也不再一一说明。

由于上述方法中的两种多个扫描速率法, Kissinger 和 F-W-O 法能够独立获得反应活化能, 且避免动力学补偿效应 (KCE) 的干扰^[12], 因此由这两种方法获得的活化能不但被用来核实其它方法所得数值的可靠性, 而且在 Malek 法中被用来进一步判断反应的动力学机理函数和计算指前因子^[20, 21]。

3 结果与讨论

3.1 热行为

标题化合物的热行为, 包括分解模式、每步分解的温度范围、DTG 峰温、失重百分率和估计失去的组分均列于表 1 之中。限于篇幅, 图 1~4 选择性地给出了一些标题化合物的 TG-DTG-DSC 曲线。

为了更好地结合化合物的结构来讨论它们的热行为, 兹将前报^[3-7]的各化合物晶体结构数据中有关配位键的键长简要总结于表 2 之中。由表 1 可见, 除了 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Bpy})$ 外, 其它 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$ 的溶剂加合物都以相似的模式分解: 首先失去溶剂分子, 然后是两个 TTA 分子的同时分解。这从键长的角度考虑是比较合理的^[22] (见表 2): 溶剂分子与 Cu 原子的配位键 Cu-N (溶剂分子为 DMS 时是 Cu-O) 键长一般均大于两个 TTA 分子与 Cu 配位的四个 Cu-O 键中任意一个的键长, 对应的键能较弱, 因此会先于 TTA 分

表 1 标题化合物在动态氮气气氛中的 TG-DTG-DSC 数据

Table 1 Thermal Decomposition Data for the Title Complexes in Dynamic Nitrogen from TG-DTG-DSC Analysis (measured at $\beta = 5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)

complex ^a		DSC temp/°C	TG-DTG temp/°C ^b				mass loss/%		probably expelled
		T _p	T _i	T _f	T _p	TG	theory	composition	
Cu(TTA) ₂		261	211	520	296	87.48	87.43	2TTA	
Cu(TTA) ₂ (Py) ₂	I	116	105	151	112	12.02	11.91	Py	
	II	241, 305	213	304	298	78.58	78.51	Py + 2TTA	
Cu(TTA) ₂ (DMS)	I	115	113	153	121	13.30	13.37	DMS	
	II	247, 286	204	312	284	75.82	75.74	2TTA	
Cu(TTA) ₂ (QI) ₂	I	123	87	130	119	16.82	16.89	QI	
	II	163	130	197	162	16.96	16.89	QI	
	III	241, 270	197	275	271	58.01	57.89	2TTA	
Cu(TTA) ₂ (Bpy)	I	136	129	169	132	33.58	33.51	TTA	
	II	229	169	258	236	23.59	23.65	Bpy	
	III	275	258	322	284	33.55	33.51	TTA	

a: TTA = 1-(2-thienyl)-4, 4, 4-trifluoro-butanedione-1, 3; Py = pyridine; DMS = dimethyl sulfoxide; QI = quinoline;

Bpy = 2, 2'-bipyridine; b: T_i , T_f and T_p are the initial, final and peak temperature of decomposition step, respectively.

表 2 标题化合物晶体结构分析的配位键键长数据^[3-7]Table 2 Length of the Coordination Bonds for the Title Complexes(10⁻¹nm)

Cu(TTA) ₂		Cu(TTA) ₂ (Py) ₂		Cu(TTA) ₂ (DMS)		Cu(TTA) ₂ (Ql) ₂		Cu(TTA) ₂ (Bpy)		
Cu-O		Cu-O	Cu-N	Cu-O	Cu-O(DMS)	Cu-O	Cu-N	Cu-O ^a	Cu-N	Cu-O ^b
1.912		2.011	2.076	1.934	2.265	1.924	2.545	1.920	1.983	2.204
1.916		2.210	2.076	1.933		1.965	2.545	1.935	1.981	
1.912		2.011		1.932		1.924				
1.916		2.020		1.911		1.965				

a and b refer to the O atoms of the TTA molecule coordinating to Cu through two and only one O, respectively.

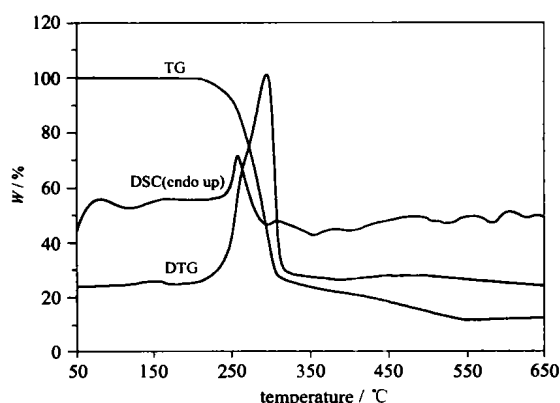


图 1 Cu(TTA)₂ 的 TG-DTG-DSC 曲线
Fig. 1 TG-DTG-DSC curve of Cu(TTA)₂

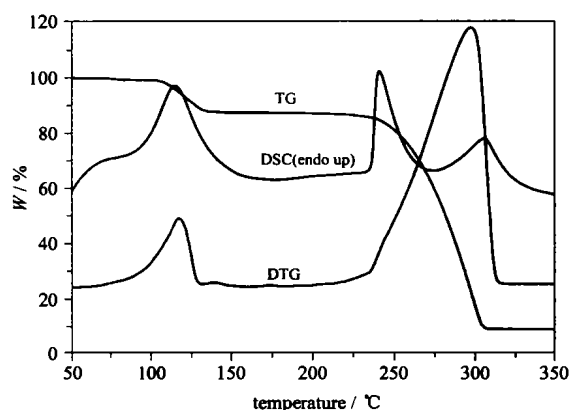


图 2 Cu(TTA)₂(Py)₂ 的 TG-DTG-DSC 曲线
Fig. 2 TG-DTG-DSC curve of Cu(TTA)₂(Py)₂

子离去。而在 Cu(TTA)₂(Bpy) 中, 作为配体的两个 TTA 分子中只有一个分子用两个 O 氧原子同时与 Cu 配位, 形成螯合环, 而另一个螯合环则是由溶剂联吡啶分子中的两个 N 原子同时与 Cu 原子配位形成的。另一个 TTA 分子则只用一个 O 原子配位, 而且其 Cu-O 键长 (0.2204nm) 大于那两个螯合环中任意一个 Cu-O 或 Cu-N 键的键长, 因此这个 TTA 分子就先行失去。而余下的两个分别由 TTA 和联吡啶分子形成的螯合环相比, 不但 Cu-N 的键长比 Cu-O 大, 而且 N 原子的电负性明显小于 O 原子, 因此 Cu-N 键弱于 Cu-O, 于是先分解联吡啶分子, 最后才失去另一个 TTA 分子。

由表 1 还可以看出, 即使是溶剂分子的分解方式也不尽相同: 在吡啶加合物 Cu(TTA)₂(Py)₂ 的加热过程中, 先失去一个吡啶分子, 然后形成一个在相当温度范围内比较稳定的中间产物, 然后另一个吡啶分子与两个 TTA 分子同时失去 (图 2); 而噻啉加合物 Cu(TTA)₂(Ql)₂ 中的两个噻啉分子则既有先后, 但却是紧接着地分解 (图 4)。溶剂分子的起始分解温度 (T_i) 基本上按照 DMS > Py > Ql 的次序, 这与溶剂分子中配位原子与 Cu 之间配位键的键长相

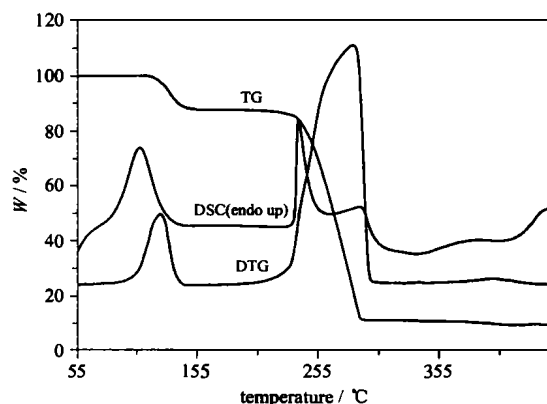
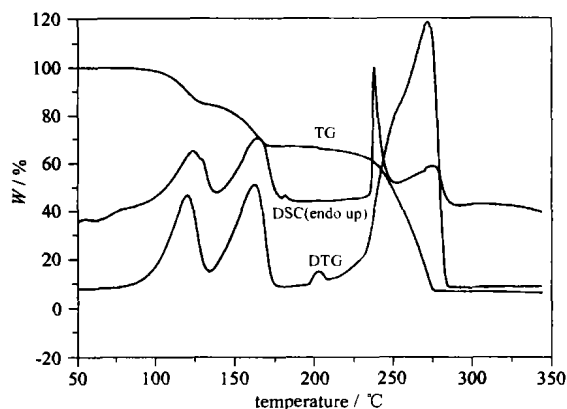


图 3 Cu(TTA)₂(DMS) 的 TG-DTG-DSC 曲线
Fig. 3 TG-DTG-DSC curve of Cu(TTA)₂(DMS)

适应 (表 2)。

有意思的是, 同样是 Cu(TTA)₂, 在它作为原始配合物和作为失去溶剂分子后的中间产物时, 它的两个 TTA 分子的分解的方式亦不尽相同: 前者的分解过程覆盖了较宽的温度范围, 并有明显的拖尾现象 (图 1); 后者则相比之下快速得多。这说明, 作为中间产物的 Cu(TTA)₂, 它的结构已经受到了先期溶剂分解的影响, 从而进一步说明了非均相体系物质

图 4 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Ql})_2$ 的 TG-DTG-DSC 曲线Fig. 4 TG-DTG-DSC curve of $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Ql})_2$

热分解的复杂性。

所有产物的最终分解残余物都是粉末状的金属 Cu。DSC 曲线表明所有的分解过程都是吸热过程。

3.2 热分解反应动力学

用前述的几种分析方法处理 TG-DTG 数据^[22, 23]所获得的动力学信息列于表 3 中(限于篇幅, 此处仅选列了四种具有代表意义的主要方法的处理结果: A-B-S 法、Kissinger 法、C-R 法和 F-W-O 法)。结果表明, 对于溶剂分子的分解, 除了联吡啶的分解遵循 A2 模式(自由成核及核生长机理), $f(\alpha) = 2(1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$ 外, 其余都遵循 R_n 模式(化学反应机理), $f(\alpha) = (1/n)(1 - \alpha)^{1-n}$ (对于吡啶、喹啉、二甲基亚砜, n 分别等于 1/3、1/4 和 2); 这可能是由于与配体 TTA 相比, 它们的键合模式及其在晶体中的存在方式比较简单之故。

而 TTA 的分解则基本上遵循 D2 模式(二维扩散机理), $-1/\ln(1 - \alpha)$, 但 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Bpy})$ 中第一个 TTA 分子的失去, 则遵循 D3 模式(三维扩散机理), $3(1 - \alpha)^{2/3}/2[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$; 这应该是与

表 3 用几种方法所获得的标题化合物的热分解动力学结果

Table 3 Kinetic Parameters Determined Using Several Methods for the Title Complexes

complex ^a	method	$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\ln A$	K. M. ^b	r^c
$\text{Cu}(\text{TTA})_2$	A-B-S	183.4	18.88	D2	0.9935
	Kissinger	187.6	19.97	—	0.9927
	C-R	184.7	19.03	D2	0.9916
	F-W-O	188.1	—	—	0.9954
$\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Py})_2$ I (II)	A-B-S	125.4(184.4)	13.66(17.46)	R1/3(—)	0.9936(0.9876)
	Kissinger	130.5(188.6)	15.13(18.35)	—(—)	0.9925(0.9903)
	C-R	127.9(186.5)	14.82(17.86)	R1/3(—)	0.9971(0.9887)
	F-W-O	132.3(191.5)	—(—)	—(—)	0.9982(0.9896)
$\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{DMS})$	A-B-S	134.1(188.4)	16.41(19.01)	R2(D2)	0.9921
	Kissinger	138.2(191.2)	17.08(20.65)	—(—)	0.9964
	C-R	137.1(189.6)	16.86(19.88)	R2(D2)	0.9938
	F-W-O	139.8(192.1)	—(—)	—(—)	0.9979
$\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Ql})_2$ I (II)	A-B-S	114.3(116.1)	12.96(11.83)	R1/4(R1/4)	0.9918(0.9887)
	Kissinger	117.3(118.3)	14.02(12.56)	—(—)	0.9895(0.9874)
	C-R	116.2(117.5)	13.24(12.35)	R1/4(R1/4)	0.9921(0.9913)
	F-W-O	119.8(121.5)	—(—)	—(—)	0.9935(0.9839)
	III A-B-S	188.7	18.64	D2	0.9916
	Kissinger	194.4	19.87	—	0.9964
	C-R	191.5	18.96	D2	0.9915
	F-W-O	196.2	—	—	0.9927
$\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Bpy})$ I (II)	A-B-S	163.4(149.6)	16.37(14.41)	D3(A2)	0.9926(0.9912)
	Kissinger	170.3(152.3)	17.29(15.16)	—(—)	0.9901(0.9859)
	C-R	159.6(152.8)	16.85(14.97)	D3(A2)	0.9894(0.9897)
	F-W-O	171.5(154.9)	—(—)	—(—)	0.9877(0.9836)
	III A-B-S	191.5	18.54	D2	0.9886
	Kissinger	195.2	19.37	—	0.9835
	C-R	193.4	19.01	D2	0.9829
	F-W-O	198.9	—	—	0.9884

a: The same as the note a to Table 1; b: kinetic model, the step II for $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Py})_2$ is actually a multiple reaction;

c: linear coefficient.

它在配合物中的特殊状态有关的。至于 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Py})_2$ 的第二步实际上是一个由 Py 和 TTA 共同分解形成的复杂反应 (multiple-step reaction), 所以它的机理函数是表观的, 没有真正的意义^[9]。此外, Malek 方法的处理结果表明, 作为非溶剂合物的 $\text{Cu}(\text{TTA})_2$, 其 TTA 的分解还可以用由 Sestak-Berggren^[24] 提出的 S-B 经验模式来表示 ($m = 0.280$, $n = 0.747$), 这一结果应该是与该模式尤其适用于描述有明显拖尾现象的反应特点相吻合的^[25]。

TTA 分解的反应活化能和指前因子明显高于溶剂分子的。但是, 在 $\text{Cu}(\text{TTA})_2(\text{Bpy})$ 中第一个 TTA 分子的分解和溶剂联吡啶分解的这一对动力学参数比较接近, 且介于其它 TTA 和溶剂分子分解的相应数值之间, 与其独特的分子结构相对应。

参 考 文 献

- [1] Mehrotra R. C., Bohro R., Gaur D. P. *Metal β -Diketonates and Allied Derivatives*, Academic Press: London, 1978, p268.
- [2] Leipoldt J. G., Wessels G. F. S., Bok L. D. C. *Inorg. and Nuclear Chem.*, 1975, 37, 2487.
- [3] LI Chong-De (李重德), YOU Xiao-Zeng (游效曾), YAO Yuan-Gen (姚元根) et al *Huaxue Xuebao (Acta Chim. Sin.)*, 1987, 45, 260.
- [4] YU Yun-Peng (俞运鹏), XU Zheng (徐 正), YOU Xiao-Zeng (游效曾) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1988, 4, 30.
- [5] LIU Shi-Xiong (刘世雄), LIN Chi-Chang (林埤昌), XU Zheng (徐 正) et al *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, 1986, 5(2), 135.
- [6] YU Yun-Peng (俞运鹏), ZHU Duo-Lin (朱多林), XU Zheng (徐 正) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chemical Journal of Chinese Universities)*, 1991, 12, 157.
- [7] XU Zheng (徐 正) et al *Acta Cryst.*, 1991, 47, 81.
- [8] Brown M. E., Maciezewski M., Vyazovkin S. et al *Thermochim. Acta*, 2000, 355, 125.
- [9] Vyazovkin S. *Int. Reviews in Physical Chemistry*, 2000, 19, 45.
- [10] Sestak J., Malek J. *Solid State Ionics*, 1993, 63 ~ 65, 245.
- [11] Flynn J. H. *Thermochim. Acta*, 1997, 300, 83.
- [12] LU Zhen-Rong (陆振荣) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, 1998, 14, 119.
- [13] Achar B. N., Brindley G. W., Sharp J. H. *Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem*, 1966, 1, 67.
- [14] Kissinger H. E. *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1702.
- [15] Coats A. W., Redfern J. P. *Nature*, 1964, 201, 68.
- [16] MacCallum J. R., Tanner J. *Eur. Polymer J.*, 1968, 4, 333.
- [17] Satava V., Sestak J. *J. Therm. Anal.*, 1975, 8, 477.
- [18] Ozawa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1965, 38, 1881.
- [19] Flynn J. H., Wall L. A. *J. Polym. Sci. Part B, Polymer Letters*, 1966, 4(3), 323.
- [20] Malek J., Smrcka V. *Thermochim. Acta*, 1991, 186, 153.
- [21] Malek J. *Thermochem. Acta*, 1992, 200, 257.
- [22] Lu Zhenrong, Chen Shuhua, Yu Yunpeng et al *J. Therm. Anal. and Color.*, 1999, 55, 197.
- [23] Lu Zhenrong, Ding Yuanchen, Xu Ying et al *J. Therm. Anal. and Color.*, 2002, 70, 985.
- [24] Sestak J., Berggren G. *Thermochim. Acta*, 1971, 3, 1.
- [25] Koga N. *Thermochim. Acta*, 1994, 244, 1.

Thermoanalysis Study on the Complex of Bis[1-(2-Thienyl)-4, 4, 4-Trifluoro-Butanedione-1, 3]Copper (II) and its Adducts with Some Solvent Molecules

LU Zhen-Rong^{*·1} DING Yuan-Chen¹ CHEN Shu-Hua² XU Ying¹ YU Yun-Peng²

(¹ Testing and Analysis Center, Suzhou University, Suzhou 215006)

(² Department of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212003)

Thermoanalysis study has been carried out on the complex of bis[1-(2-thienyl)-4, 4, 4-trifluoro-butanedione-1, 3]copper (II) and its adducts with pyridine, 2, 2'-bipyridine, quinoline and dimethyl sulfoxide in a dynamic nitrogen atmosphere by simultaneous TG-DTG-DSC technique. The experimental results showed that the decomposition modes of the solvent molecules were various according to the different structures of the complex, in general, the decomposition of them was ahead of the decomposition of the ligand 1-(2-thienyl)-4, 4, 4-trifluorobutanedione-1, 3. Among them the adduct with 2, 2-bipyridine showed a quite unique thermal behavior. Several methods have been jointly used to study the kinetics of all the thermal decomposition stages for title compounds, which showed that the evolution of the solvent molecules was controlled mainly by Rn mechanism (or Am mechanism for 2, 2-bipyridine adduct) with lower activation energy; while the release of 1-(2-thienyl)-4, 4, 4-trifluoro-butane-dione-1, 3 was governed by D2 or D3 mode with higher activation energy.

Keywords: copper complex 1-(2-thienyl)-4, 4, 4-trifluoro-butanedione-1, 3 dimethyl sulfoxide
pyridine and its derivatives TG-TDG-DSC